



## PATENTSCHRIFT 144 868

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>3</sup>

(11) 144 868 (44) 12.11.80 3(51) B 01 J 37/24  
(21) WP B 01 J / 214 452 (22) 19.07.79

- 
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD  
(72) Lorenz, Hans, Dr. Dipl.-Chem., DD  
(73) siehe (72)  
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für chemische Technologie, Büro für Schutzrechts- und Neuererwesen, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5
- 

- (54) Vertikaler Rohrreaktor zur kontinuierlichen Thermo-chlorierung
- 

(57) Es handelt sich um eine Vorrichtung zur kontinuierlichen thermo-chlorierenden Reinigung von rieselfähigen Rohstoffen, wie Quarzrohstoffen. Die Vorrichtung kann eingesetzt werden bei der Aufbereitung von mineralischen Rohstoffen. Die Vorrichtung zeichnet sich durch einen optimalen Wärmekreislauf aus. Außerdem wird ein Eindringen von Sauerstoff in die Chlorierzone vermieden.

## Titel der Erfindung

Vertikaler Rohrreaktor zur kontinuierlichen Thermochlorierung

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Es handelt sich um eine kontinuierlich arbeitende Anlage zur Thermochlorierung von rieselfähigen, vorzugsweise mineralischen Rohstoffen, wie Quarzrohstoffen, zum Zwecke der Abminderung von Schadstoffen oder der Gewinnung von Nutzkomponenten.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß mineralische Rohstoffe durch Chlorierung bei höheren Temperaturen von Verunreinigungen, wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. a. befreit bzw. daß wertvolle Komponenten, wie Ti, B oder seltene Elemente, durch diesen Vorgang abgetrennt werden können. Dabei ergibt sich apparativ eine Reihe von Problemen. Für diese Thermochlorierung kommen 3 verschiedene Apparatetypen in Frage: Drehrohr-, Wirbelschicht- und Schachtöfen.

Der Drehrohrofen ist für die Chlorierung von feinteiligen Rohstoffen geeignet, aber gegen den Austritt von Chlorierungsgasen schwer abzudichten (Kowa-Seiko-Verfahren, Ohkubo, Y., J. Min. Metallurg. Inst. of Japan 82 (1966) Nr. 939 S. 601). Der Wirbelschichtofen wird bei der chlorierenden Erzaufbereitung mit den dafür charakteristischen hohen Stoffumsätzen benutzt (BRD-AS 1 758 473).

Außerdem sind Schachtöfen bekannt, die zur Gewinnung von NE-Metallen aus Eisenerzen verwendet werden. Dabei wird beispielsweise in BRD-OS 1 931 649 eine Vorrichtung (Schachtofen) beschrieben, in der die chlorierenden Gase oben und unten in das

wandernde Erz eingespeist und durch Erzeugung eines Unterdruckes in der Mitte des Schachtes abgezogen werden. Der Nachteil dieser Lösung ist, daß durch den Unterdruck der Absaugung eine Verringerung des Partialdruckes an Chlorierungsmittel und damit eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt.

Weiterhin wird durch den Unterdruck Luft in die Chlorierzone gesaugt. Damit ist die Gefahr der Rückbildung der verunreinigenden Metalloxide aus den Chloriden gegeben.

Außerdem muß berücksichtigt werden, daß durch Schwankungen des Absaugdruckes Chlorierungsgase am Kopf des Reaktors austreten oder daß sich Chloride an den kälteren Rohrteilen oberhalb der Reaktionszone absetzen, die periodisch entfernt werden müssen.

Andererseits ist für die Gewinnung von NE-Metallen aus Eisen-erz ein Schachtofen bekannt (BRD-AS 1 160 622 und BRD-AS 1 583 895). In diesem erfolgt die Abdichtung der Reaktionszone durch Einschnürung des Ofenquerschnittes, und ein Überdruck an Kühl- und Aufheizgas wird aufrechterhalten, so daß der Austritt von Chlorgasen aus dem Reaktionsraum in die Aufheiz- und Kühlzone verhindert wird. Nachteilig ist dabei, daß der Eintritt von Luftsauerstoff in die Chlorierzone jedoch möglich ist.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen Reaktor zu entwickeln, der für die kontinuierliche Thermochlorierung von rieselfähigen Rohstoffen geeignet ist und der die Nachteile der bekannten Reaktoren, insbesondere die Gefahr des Eindringens von Sauerstoff in die Chlorierzone, nicht besitzt.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Dieses Ziel wird erreicht durch einen vertikalen Rohrreaktor zur kontinuierlichen Thermochlorierung von rieselfähigen Rohstoffen, in welchem der Rohstoff nacheinander eine Vorwärmzone, eine Thermochlorierzone und eine Abkühlzone durchläuft sowie die Wärme des austretenden auf den eintretenden Rohstoff übertragen wird und der Reaktor vor und nach der Chlorierzone

eine Einschnürung besitzt, indem erfindungsgemäß durch die Erzeugung eines Inertgasdruckes im Reaktor in der Einschnürung ober- und unterhalb der Thermochlorierzone sowohl das Eintreten von reaktionsfähigen Gasen aus der Abkühlzone in die Chlorierzone als auch von Chlorierungsgasen aus der Chlorierzone in die beiden angrenzenden Zonen verhindert wird.

Als Rohstoffe eignen sich insbesondere solche, wie Quarzrohstoffe, Glassande oder Feldspäte.

Der rieselfähige Rohstoff durchwandert den Reaktor von oben nach unten.

Zur Abdichtung der Reaktionszone wird oberhalb und unterhalb dieser ein Inertgas, wie Reinststickstoff, oder ein Edelgas eingeblasen. Dabei kann das Inertgas über Düsen oder Rohrkranze in die Einschnürungszone vor und nach der Chlorierzone zugegeben werden.

Um die Wärmeverluste so gering wie möglich zu halten, wird die mit dem heißen Rohstoff nach der Chlorierung ausgetragene Wärmemenge durch einen Luftstrom im Wärmetauschgefäß auf den Rohstoff, der sich im Vorwärmgefäß befindet, übertragen.

Durch die Nutzung der Abwärme ist erheblich weniger Energie für die indirekte Heizung in der Chlorierzone und/oder Vorheizzone notwendig. Bei hohen Durchsätzen ist wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der mineralischen Rohstoffe die Heizung in das Innere der Chlorierzone zu verlegen, z. B. in der Art, daß das Reaktorrohr gegen das Innere abgeschirmte Heizstäbe enthält.

Durch eine Überlappung des Ableitungsrohres für die Chlorierungsabgase im oberen Teil des Chlorierräumen und den Rohstoffzufluß ist im Reaktor ein Hohlraum vorhanden, in welchem sich Chlorierungsabgase inklusive gasförmiger Chloride vor ihrer Austreibung sammeln.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, daß das Eindringen von  $O_2$  in die Chlorierzone verhindert und damit die Rückbildung der verunreinigenden Metalloxide aus den Chloriden vermieden wird.

## Beispiel 1

Anhand des in Abb. 1 im Vertikalschnitt dargestellten Reaktors soll die Erfindung näher erläutert werden.

Der rieselfähige Rohstoff rutscht aus dem wechselbaren Vorratsgefäß (1) in das Wärmetauschgefäß (2). Hier wird er durch den im Abkühlgefäß (6) aufgeheizten über (7) nach (2) geleiteten Luftstrom im Gegenstrom vorgewärmt und, wenn nötig, getrocknet. Das bei (3) eingespeiste Stickstoffgas verhindert sowohl den Eintritt von Luftsauerstoff in die Chlorierzone (4) als auch den Austritt von Chlorierungsgasen aus dieser Zone. Der gleiche Stickstoffgasverschluß (5) befindet sich am Ausgang der Chlorierzone. Der Rohstoff rutscht nach Durchlaufen der Chlorierzone in das Abkühlgefäß (6), wo er im Gegenstrom durch einen Luftstrom gekühlt und dieser über die wärmeisolierte Leitung (7) in (2) eingeleitet wird. Die Wärmeverluste werden durch die indirekte Heizung der Chlorierungszone und Vorheizzone ausgeglichen, wobei diese durch Heizkanäle (8) durchzogen sein können. Chlorierungsgase werden bei (9) eingeleitet. Aus dem Gasraum (10) der Chlorierzone werden über (11) die Chlorierungsprodukte nach unten zur weiteren Verarbeitung oder Neutralisation abgeleitet. Die Verweilzeit des Rohstoffes in der Chlorierzone wird durch bekannte Dosiereinrichtungen, die ausgangsseitig angebracht sind, geregelt.

## Beispiel 2

Im Laborreaktorrohr aus Quarzglas wurden folgende Abreicherungen an Schadstoffen aus mineralischen Rohstoffen erreicht:

Rohstoff	Gehalt an	
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (in ppm)	$\text{TiO}_2$ (in ppm)
Kieselglasrohstoff, vor der Thermochlorierung	260	37
Kieselglasrohstoff, nach der Thermochlorierung	38	4
Glassand, vor der Thermochlorierung	153	
Glassand, nach der Thermochlorierung	55	

1. Vertikaler Rohrreaktor zur kontinuierlichen Thermochlorierung von rieselfähigen Rohstoffen, in welchem der Rohstoff nacheinander eine Vorwärmzone, eine Thermochlorierzone und eine Abkühlzone durchläuft sowie die Wärme des austretenden auf den eintretenden Rohstoff übertragen wird und der Reaktor vor und nach der Chlorierzone eine Einschnürung besitzt, gekennzeichnet dadurch, daß durch die Erzeugung eines Inertgasdruckes im Reaktor in der Einschnürung ober- und unterhalb der Thermochlorierzone sowohl das Eintreten von reaktionsfähigen Gasen aus der Abkühlzone in die Chlorierzone als auch von Chlorierungsgasen aus der Chlorierzone in die beiden angrenzenden Zonen verhindert wird.
2. Vertikaler Rohrreaktor nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Inertgas Reinststickstoff oder ein Edelgas verwendet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Bild 1



